水溶液에서 지르코늄이온의 濃度分布[†]

†李晩承 · 李華永*

木浦大學校 工科大学 新素材工學科, *韓國科學技術研究院 二次電池研究센터

Distribution of Zr(IV) Ion Species in Aqueous Solution[†]

†Manseung Lee and Hwayoung Lee*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

*Battery Research Center, Korea Institute of Science & Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

요 약

지르코늄은 우수한 내식성과 낮은 중성자 흡수단면적으로 인해 원자로에서 구조재로 사용된다. 수용액의 pH에 따른 지르코늄을 함유한 화학종의 농도분포와 용해도의 변화를 구했다. 염산과 질산용액에서 지르코늄이온의 착물형성반응을 고려하여 무기산의 농도에 따른 농도분포를 해석하였다. 질산용액에서 Cyanex272에 의한 지르코늄 추출에 관한 문헌자료를 이용하여 지르코늄과 질산이온 간의 Bromley매개변수를 구했다. 이와 같이 구한 매개변수값은 등온추출곡선의 계산이나 하프늄과의 분리인자 예측에 활용될 수 있다.

주제어 : 지르코늄, 질산, 농도분포, 용해도, 매개변수

Abstract

Zirconium is used in nuclear reactors as a structural material due to its excellent corrosion resistance and to low neutron cross-section. Variation in the distribution and solubility of Zr(IV) with solution pH was obtained. Distribution of Zr(IV) containing species in HCl and HNO₃ solution was analyzed by considering the complex formation of Zr(IV) species with the anion of the inorganic acid. Bromley interaction parameter between ZrO₂²⁺ and nitrate ion was estimated by using the reported data on the solvent extraction of Zr(IV) by Cyanex272 from HNO₃ solution. This Bromley parameter can be utilized in calculating extraction isotherm of Zr(IV) and in predicting the separation factor between Zr(IV) and Hf(IV).

Key words : Zirconium, Nitric acid, Species Distribution, Solubility, Interaction parameter

1. 서 론

지르코늄의 원광으로는 zircon(ZrO₂·SiO₂)과 baddeleyite(ZrO₂)가 알려져 있다. 모든 지르코늄 광석은 0.5-2%의 하프늄을 함유하고 있다.¹⁾ 지르코늄과 티타늄의 제련원리는 서로 비슷하나 물리적 성질의 차이로 인해 조업조건이 조금 다르다.²⁾ 지르코늄은 열중성자 흡수단면적이 0.18%로 매우 작지만, 하프늄은 115%정도로 크다. 따

라서 지르코늄은 중성자의 투과성이 높고 또한 내식성이 있으므로 원자로의 연료봉을 피복하거나 우라늄과의 합금에 이용되며, 원자로 내부의 구조물등의 용도로 사용된다. 또한 지르코늄은 강력한 환원작용이 있어 탈산제로도 사용된다. 특히 Fe-Zr(30-35%) 또는 Fe-Si-Zr합금은 제강에서 부화제로도 사용된다.²⁾

지르코늄은 중성자 흡수성이 낮은 반면, 하프늄은 중성자 흡수성이 높으므로 지르코늄을 원자로에서 사용하기 위해서는 하프늄을 100 ppm이하로 제거해야 한다.³⁾ 그러나 지르코늄과 하프늄은 화학적 동위원소라 불릴 정도로 두 금속의 화학적 성질이 매우 유사하여 두 금

[†] 2011년 8월 8일 접수, 2011년 9월 28일 1차수정

2011년 10월 13일 수리

*E-mail: mslee@mopkpo.ac.kr

Table 1. Operating conditions for the separation of Zr and Hf by solvent extraction with TBP and MIBK

	TBP	MIBK
Raw material	Hydrous Zr-Hf oxide from caustic fusion of zircon	ZrCl ₄ -HfCl ₄ produced by carbochlorination of zircon
Operating condition	3 M HNO ₃ 3.5 M NaNO ₃ 30 g/L of Zr and Hf 60% TBP in kerosene	2 M HCl NaSCN MIBK
Stripping	Zr stripping by dilute H ₂ SO ₄	Hf scrubbing by dilute H ₂ SO ₄
Advantage & disadvantage	Extraction of Zr(IV)	Low acid concentration Low flash point of MIBK High solubility in water Toxic gas generation

속의 분리는 매우 어렵다. 일반적으로 지르코늄과 하프늄의 분리법은 크게 습식과 건식법으로 대별할 수 있다. 습식법에는 분별 결정, 용매추출 및 이온교환법이 있으며, 건식법으로는 염화물 증류법이 있다.⁴⁾

용매추출에 의한 지르코늄과 하프늄 분리기술은 가장 먼저 상용화되었으며, 추출제로 TBP와 MIBK를 사용한다. TBP와 MIBK에 의한 지르코늄과 하프늄 분리의 조업조건과 장단점을 Table 1에 나타냈다.⁴⁾ TBP와 MIBK공정의 단점을 극복하고 지르코늄과 하프늄을 분리하기 위해 염산, 질산, 황산용액에서 여러 추출제에 의한 추출실험결과가 발표되었다.^{3,5-12)} 일반적으로 양이온 추출제를 사용하는 경우 무기산의 농도는 0.1-3 M사이, 중성추출제를 사용하는 경우에는 0.1-9M사이, 음이온추출제로 추출시에는 5-9 M사이의 범위에서 추출이 잘 되는 것으로 알려졌다.

지르코늄의 용매추출은 주로 강산용액에서 행해지고 있다. 강산용액에서 지르코늄의 용매추출시 추출반응에 참여하는 지르코늄의 화학종으로 Zr⁴⁺와 ZrO²⁺가 알려져 있다. 그러나 강산용액에서 지르코늄을 함유한 화학종의 거동에 대한 체계적인 연구결과는 드물다. 또한 이러한 이온들의 활동도계수와 ZrO²⁺와 무기산의 음이온과의 착물형성반응에 관한 자료는 거의 없다.

본 논문에서는 수용액에서 지르코늄을 함유한 화학종의 농도분포를 구했다. 이러한 자료를 이용하여 수용액의 pH에 따른 지르코늄의 용해도를 구하였다. 또한 염산과 질산용액에서 산의 농도에 따른 지르코늄을 함유한 화학종의 농도분포를 구하였다. 질산용액에서 지르코늄이온의 활동도계수를 구하기 위해 논문에 발표된 실험자료로부터 질산용액에서 지르코늄이온의 매개변수를 구했다.

2. 이론적 배경

수용액에서 지르코늄은 우수한 내식성을 지니고 있다. 이러한 내식성은 수용액에서 지르코늄 표면에 ZrO₂ (Baddeleyite)이 형성되기 때문이라고 알려져 있다.¹³⁾ 한편 수용액에서 지르코늄(IV)은 Zr⁴⁺, ZrO²⁺, HZrO₃⁻로 용해되며 ZrO₂과 이들 이온의 25°C에서 표준화학포텐셜값을 Table 2에 나타냈다.¹³⁾ 식 (1)-(3)은 ZrO₂의 용해 및 지르코늄을 함유한 이온간의 평형관계이다. 각 반응의 평형상수(K)는 Table 2에 나타낸 화학포텐셜값으로부터 $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ 의 관계식을 이용하여 구했다.

상기 식의 평형상수에서 각 화학종의 활동도계수를 1로 가정하는 경우 수용액의 pH에 따른 지르코늄 이온

Table 2. Standard chemical potential of Zr(IV) containing species at 25°C

species	$\mu^{\circ}(\text{cal})$
ZrO ₂	-256,620
Zr ⁴⁺	-142,000
ZrO ²⁺	-201,500
HZrO ₃ ⁻	-287,700
H ₂ O	-54,635
H ⁺	0

종의 농도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log[\text{Zr}^{4+}] = -3.92 - 4\text{pH} \quad (4)$$

$$\log[\text{ZrO}^{2+}] = -0.35 - 2\text{pH} \quad (5)$$

$$\log[\text{HZrO}_3^-] = -17.27 + \text{pH} \quad (6)$$

상기 식을 보면 강산용액에서 ZrO_2 를 용해시킨 다음 용액의 pH를 증가시키면 지르코늄을 함유한 이온종이 Zr^{4+} , ZrO^{2+} , HZrO_3^- 으로 변하는 것을 알 수 있다. 여러 pH에서 지르코늄 이온종의 농도를 상기 식으로 구한 다음 각 이온종의 몰분율을 구하여 수용액의 pH에 따른 이온종의 몰분율의 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 한편 식 (4)와 (5)에서 Zr^{4+} 과 ZrO^{2+} 의 몰분율이 같은 pH를, 식 (5)와 (6)에서 ZrO^{2+} 과 HZrO_3^- 의 몰분율이 같은 pH를 구할 수 있으며 이를 다음에 나타냈다.

$$\text{pH}_{\text{Zr}^{4+}/\text{ZrO}^{2+}} = -1.78 \quad (7)$$

$$\text{pH}_{\text{ZrO}^{2+}/\text{HZrO}_3^-} = 5.64 \quad (8)$$

Fig. 1을 보면 수용액의 pH -1.78이하에서는 Zr^{4+} 가 주화합종으로 존재한다. 그러나 수용액의 pH -1.78에서 5.64의 범위에서는 ZrO^{2+} 가, pH 5.64이상의 용액에서는 HZrO_3^- 가 주화합종으로 존재한다.

지르코늄이 용해된 수용액의 pH에 따른 지르코늄의 용해도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{Zr(IV)}]_{\text{soluble}} = [\text{Zr}^{4+}] + [\text{ZrO}^{2+}] + [\text{HZrO}_3^-] \quad (9)$$

식 (4), (5), (6)에서 구한 수용액의 pH에 따른 지르코늄 화학종의 농도를 식 (9)에 대입하면 지르코늄의 용해도를 구할 수 있다. 이러한 방법으로 수용액의 pH에 따른 지르코늄의 용해도의 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 지르코늄을 함유한 수용액을 강산영역으로부터 pH를 증가시키면 따라 지르코늄의 용해도가 감소하여 수용액의 pH 6부근에서 최소값인 10^{-11}M 정도 용해된다. 이후 수용액의 pH가 증가함에 따라 HZrO_3^- 의 생성으로 인해 지르코늄의 용해도가 증가한다.

염산용액에서 지르코늄은 염소이온과 다양한 착물을 형성하며 25°C, 이온강도가 0인 조건에서 착물형성상수를 Table 3에 나타냈다.¹⁴⁾ 염산농도에 따른 지르코늄

Fig. 1. Variation of the Zr(IV) containing species with solution pH at 25°C.

Fig. 2. Variation of the solubility of Zr(IV) with solution pH of aqueous solution at 25°C.

화학종의 농도분포는 지르코늄의 용매추출이나 이온교환과 같은 분리공정의 자료해석에 매우 유용하다. 염산 농도에 따른 지르코늄을 함유한 화학종의 농도분포를 구하기 위해 Table 3에 나타난 착물형성반응으로부터

Table 3. Equilibrium constant for the formation of Zr(IV)-chloro complexes at 25°C

Reaction	Log K
$Zr^{4+} + Cl^- = ZrCl^{3+}$	0.92
$Zr^{4+} + 2Cl^- = ZrCl_2^{2+}$	1.32
$Zr^{4+} + 3Cl^- = ZrCl_3^+$	1.51
$Zr^{4+} + 4Cl^- = ZrCl_4$	1.20

지르코늄과 염소의 물질수지를 다음과 같이 구했다.

$$[Zr(IV)]_{total} = [Zr^{4+}] + [ZrCl^{3+}] + [ZrCl_2^{2+}] + 3[ZrCl_3^+] + [ZrCl_4] \quad (10)$$

$$[Chloride]_{total} = [Cl^-] + [ZrCl^{3+}] + 2[ZrCl_2^{2+}] + 3[ZrCl_3^+] + 4[ZrCl_4] \quad (11)$$

식 (10)과 (11)을 동시에 만족시키는 해를 구하면 염산농도에 따른 지르코늄 화학종의 농도분포곡선을 구할 수 있다. 이러한 방법으로 구한 지르코늄의 농도분포곡선을 Fig. 3에 나타냈다. 염산농도 2 M이하의 용액에서는 $ZrCl^{3+}$, $ZrCl_2^{2+}$, $ZrCl_3^+$ 의 몰분율에 큰 차이가 없이 공존한다. 그러나 염산농도 2 M이상의 용액에서는 $ZrCl_4$ 의 몰분율이 급증하기 시작하여 염산농도가 10 M정도

Table 4. Equilibrium constant for the formation of Zr(IV)-nitrate complexes at 25°C

Reaction	Log K
$Zr^{4+} + NO_3^- = ZrNO_3^{3+}$	0.34
$Zr^{4+} + 2 NO_3^- = Zr(NO_3)_2^{2+}$	0.1
$Zr^{4+} + 3 NO_3^- = Zr(NO_3)_3^+$	-0.3
$Zr^{4+} + 4 NO_3^- = Zr(NO_3)_4$	-0.8

의 용액에서는 $ZrCl_4$ 의 몰분율이 최대 0.8에 도달한다.

질산용액에서 지르코늄과 질산이온간에 형성되는 착물에 대해 25°C, 이온강도가 0인 조건에서 평형상수를 Table 4에 나타냈다.¹⁴⁾ 질산농도에 따른 지르코늄을 함유한 화학종의 농도분포를 염산용액과 같은 방법으로 구해 Fig. 4에 나타냈다. 질산용액에서도 다양한 착물이 형성되며 질산농도 4 M이상의 범위에서는 $Zr(NO_3)_4$ 가 주화학종이다. 염산용액과 비교시 큰 차이점은 산의 농도가 매우 낮은 경우 염산에서는 $ZrCl^{3+}$ 가 주화학종이나, 질산용액에서는 Zr^{4+} 가 주화학종이다. 또한 질산이온과 지르코늄간에 형성되는 착물의 평형상수가 전반적으로 염소이온과의 평형상수보다 작기 때문에 10 M의 용액에서 몰분율의 값에 약간 차이가 존재한다.

Fig. 1을 보면 pH가 0이하의 용액에는 Zr^{4+} 와 ZrO^{2+} 가 존재한다. 그러나 지르코늄의 착물형성반응에 관한

Fig. 3. Distribution of Zr(IV) containing complexes with HCl concentration. (total concentration of Zr(IV) = 0.1 M)

Fig. 4. Distribution of Zr(IV) containing complexes with HNO₃ concentration. (total concentration of Zr(IV) = 0.1M)

자료의 대부분은 Zr^{4+} 에 관한 것이다. 따라서 ZrO^{2+} 의 착물형성반응과 평형상수에 대한 추가 연구가 필요하다.

3. 질산용액에서 지르코늄의 매개변수(interaction parameter)

진한 염산 또는 질산용액에서 지르코늄을 추출하는 경우 지르코늄의 농도는 낮더라도 산의 농도가 큰 쪽으로 변하면 용액의 이온강도가 크게 변한다. 이러한 조건에서 지르코늄의 추출거동을 열역학적으로 해석하여 추출조건에 따른 지르코늄의 분배계수나 지르코늄과 하프늄간의 분리인자를 정확하게 예측하기 위해서는 추출반응에 관련된 화학종의 활동도계수를 구할 필요가 있다.

Taghizadeh 등은 질산용액에서 Cyanex272로 지르코늄을 용매추출한 실험결과를 발표했으며, 그들의 실험 자료를 Fig. 5에 나타냈다.⁸⁾ Taghizadeh 등은 질산농도 0.1에서 2 M사이의 범위에서 Cyanex272에 의한 지르코늄의 추출반응으로 다음의 용매화반응을 제안하였다.

상기식에서 HA는 Cyanex272를 나타낸다. 식 (12)에

Fig. 5. Reported data on the variation of the distribution coefficient of Zr from nitric acid solution with Cyanex272.

의하면 질산이온의 농도가 증가함에 따라 지르코늄의 분배계수가 증가한다. 그러나 Fig. 5를 보면 질산의 농도가 0.5에서 2 M로 증가함에 따라 지르코늄의 분배계수가 감소한다. 즉 질산의 농도가 증가함에 따라 지르코늄의 분배계수가 감소하므로 식 (12)로 표현된 용매화 추출반응보다는 다음의 이온교환반응에 의해 지르코늄이 추출된다고 생각하는 것이 타당하다.

상기 반응의 평형상수에 분배계수의 정의를 대입한 다음 정리하면 다음과 같다.

$$\log K =$$

$$\log D + 2\log[H^+] - 2\log[HA] + \log\left(\frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{ZrO^{2+}}}\right) + \log\left(\frac{\gamma_{ZrOA_2}}{\gamma_{HA}^2}\right) \quad (14)$$

유기상에 존재하는 화학종의 활동도계수를 구할 수 있는 일반적인 식은 아직 정립되지 않았다. 그 Pitzer, Bromley, Meissner식을 사용하면 수상에 존재하는 화학종의 활동도계수를 계산할 수 있다.¹⁵⁾ 이러한 식들 가운데 비교적 사용이 간단한 Bromley식으로 수상에 존재하는 화학종의 활동도계수를 구하는 경우 수소와 지르코늄이온의 활동도계수를 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁵⁾

$$\log \gamma_{H^+} = -\frac{AI^{0.5}}{1+I^{0.5}} + \left[\frac{(0.06+0.6B_{H^+-NO_3^-})}{(1+1.5I)^2} + B_{H^+-NO_3^-} \right] [NO_3^-] \quad (15)$$

$$\log \gamma_{ZrO^{2+}} = -\frac{4AI^{0.5}}{1+I^{0.5}} + \left[\frac{2(0.06+0.6B_{ZrO^{2+}-NO_3^-})}{\left(1+\frac{1.5}{2}I\right)^2} + B_{ZrO^{2+}-NO_3^-} \right] \times \frac{5}{4} [NO_3^-] \quad (16)$$

상기 식에서 A는 상수로 25°C에서 0.5108이고, I는 용액의 이온강도를 나타낸다. 또한 B는 두 이온간의 매개변수(interaction parameter)를 나타낸다. 수소와 지르코늄이온의 활동도계수에 관한 식을 식 (14)에 대입하여 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 & \log K - \log \left(\frac{\gamma_{ZrOA_2}}{(\gamma_{HA})^2} \right) \\
 & + \frac{5}{4} \left[\frac{2(0.06 + 0.6B_{ZrO^{2+}-NO_3^-})}{\left(1 + \frac{1.5I}{2}\right)^2} + B_{ZrO^{2+}-NO_3^-} \right] [NO_3^-] \\
 & = \log D + 2\log[H^+] - 2\log[HA] + \frac{2AI^{0.5}}{1+I} \\
 & + 2 \left[\frac{(0.06 + 0.6B_{H^+-NO_3^-})}{(1+1.5I)^2} + B_{H^+-NO_3^-} \right] [NO_3^-] \quad (17)
 \end{aligned}$$

상기 식의 우변은 추출자료인 지르코늄의 분배계수와 수소이온 및 추출제의 농도와 수소이온의 활동도계수와 관련된 항으로 구성되어 있다. 분배계수와 수소이온 및 추출제의 평형농도는 추출실험자료에서 구할 수 있다. 또한 수소이온의 활동도계수는 Bromley식으로 계산할 수 있다. 따라서 질산이온의 농도에 따른 지르코늄의 추출실험 자료로부터 ZrO^{2+} 와 질산이온간의 매개변수를 다음과 같이 구할 수 있다. 먼저 추출제의 평형농도는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$[HA]_{equilibrium} = [HA]_{initial} - 2[ZrOA_2]_{org} \quad (18)$$

한편 지르코늄의 농도가 질산의 농도에 비해 매우 작은 경우 수소이온의 평형농도는 초기농도와 같다. 수소와 질산이온간의 매개변수는 Bromley가 발표한 다음 값을 이용할 수 있다.¹⁵⁾

$$B_{HNO_3} = 0.0776 \quad (19)$$

질산농도 0.5와 2 M에서의 실험자료에 대해 상기 식을 도해한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 기울기는 0.85로 이 값으로부터 구한 지르코늄과 질산이온간의 매개변수값을 다음에 나타냈다.

$$B_{ZrO^{2+}-NO_3^-} = 0.58 \quad (20)$$

한편 Fig. 6의 절편은 지르코늄의 추출반응의 평형상수와 같으며, 본 도해에서 구한 식 (13) 추출반응의 평형상수는 다음과 같다.

$$\log K = 6.5 \quad (21)$$

Fig. 6. Estimation of Bromley interaction parameter for Zr(IV) and nitrate ion by applying Eq. (17).

질산농도가 큰 쪽으로 변하는 공정조건에서 추출조건에 따른 지르코늄의 추출거동을 정확하게 예측하기 위해서는 질산의 농도변화에 따른 용액의 이온강도의 변화를 고려해야 한다. 상기 방법으로 구한 지르코늄과 질산이온간의 매개변수를 사용한다면 용액의 이온강도변화에 따른 지르코늄을 함유한 화학종의 활동도계수를 구할 수 있다. 이와 같이 추출반응에 참여하는 화학종의 활동도계수를 구할 수 있으면, 최소한의 실험을 통해 추출반응의 평형상수를 구한 다음 등온추출곡선을 계산으로 구하는 것이 가능하다. 따라서 실험횟수를 최소한으로 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 하프늄의 추출반응에 대한 자료가 확보된다면 분리인자를 예측하는 것이 가능해진다.

4. 결 론

매우 진한 무기산용액에서 지르코늄은 Zr^{4+} 로 존재하며, 수용액의 pH가 증가할수록 ZrO^{2+} , $HZrO_3^-$ 의 형태로 전환되어 용해된다. 수용액의 pH 6정도에서 지르코늄의 용해도는 최소값인 10^{-11} M정도이며, 다른 pH영역에서는 용해도가 증가한다. 염산과 질산용액에서 산의 농도에 따른 지르코늄을 함유한 화학종의 농도분포를 구했다. 염산농도 2 M이상에서는 $ZrCl_4$ 가 주화학종

으로 존재하며, 질산의 경우 4 M이상의 용액에서 $Zr(NO_3)_4$ 가 주화합종으로 존재한다. 질산용액에서 Cyanex272에 의한 지르코늄의 용매추출에 대한 문헌 자료를 이용하여 질산이온과 지르코늄 이온간의 Bromley 매개변수를 구했다. 본 논문에서 구한 매개변수값을 사용하면 질산의 농도가 큰 쪽으로 변하는 조건에서 지르코늄의 활동도계수를 구할 수 있다. 또한 등온추출곡선의 계산이나 하프늄과의 분리 추출시 두 금속간의 분리인자를 예측하는데 활용이 가능하다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업소재 산업융합원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 박평주의, 1980: 비철제련공학, 회중당, pp. 586-594.
2. 조만형, 이재하, 1995 : 비철금속제련공학, 한양대학교 출판부, pp. 349-352.
3. Taghizadeh, M., Ghanadi, M. and Zolfonoun, E., 2011: Separation of zirconium and hafnium by solvent extraction using mixture of TBP and Cyanex923, J. of Nuclear Materials, 412, pp. 334-337.
4. Habashi, F., 1997 : Handbook of extractive metallurgy, vol. III, Wiley-VCH, NY, pp.1437-1438.
5. Saberyan, K. *et al.*, 2010: Solvent extraction of zirconium from zircon leach liquor using triphenylphosphine oxide, Minerals & Metallurgical Processing, 27(3), pp. 129-132.
6. Reddy, K.J., *et al.*, 2009: Synergistic enhancement and separation of zirconium(IV) and hafnium(IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone in the presence of crown

ethers, Separation Science and Technology, 44, pp. 2022-2040.

7. Nayl, A.A., El-Nadi, Y.A. and Daoud, J.A., 2009: Extraction and separation of Zr(IV) and Hf(IV) from nitrate medium by some cyanex extractants, Separation Science and Technology, 44, pp. 2956-2970.
8. Taghizadeh, M., *et al.*, 2009: Stoichiometric relation for extraction of zirconium and hafnium from acidic nitrate solutions with cyanex272, Hydrometallurgy, 96, pp. 77-80.
9. Taghizadeh, M., *et al.*, 2008: Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction, Hydrometallurgy, 90, pp. 115-120.
10. Reddy, K.J. *et al.*, 2007: Enhanced extraction and separation of zirconium(IV) and hafnium(IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone in the presence of various neutral organophosphorus extractants, Radiochim. Acta, 95, pp. 289-295.
11. Lee, H.Y., Kim, S.G. and Oh, J.K., 2004: Stoichiometric relation for extraction of zirconium and hafnium from acidic chloride solutions with versatic acid 10, Hydrometallurgy, 73, pp. 91-97.
12. Juang, R.S. and Lo, R.H., 1993: Equilibrium studies of the extraction of zirconium(IV) from sulfuric acid solutions with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, J. Chem. Tech. Biotechnol., 58, pp. 261-269.
13. Pourbaix, M., 1966 : Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, Pergamon Press, Oxford, pp. 224-229.
14. Smith, R.M., Martell, A.E., 1974: Critical stability constants volume 4: Inorganic complexes, Plenum Press, NY.
15. Zemaitis, J.F., *et al.*, 1986: Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, A publication of the Design Institute for Physical Property Data, NY.

李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
 - 당 학회 제 11권 1호 참조
-

李 華 永

- 현재 한국과학기술연구원 2차전지연구센터 책임연구원
 - 당 학회 제 10권 4호 참조
-